

B'arb.:

## PATENT COOPERATION TREATY

27. Aug. 2001

VFrist: \_\_\_\_\_ Frist: \_\_\_\_\_  
Vfg: \_\_\_\_\_

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL  
OF COPIES OF TRANSLATION  
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FITZNER, Uwe  
Lintorfer Str. 10  
D-40878 Ratingen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 15 August 2001 (15.08.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference PAT99851PCT	
International application No. PCT/EP00/00439	International filing date (day/month/year) 21 January 2000 (21.01.00)
Applicant BASF COATINGS AG et al	

**1. Transmittal of the translation to the applicant.**

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

**2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.**

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

JP,US

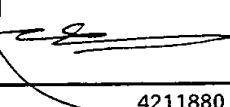
The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

EP,BR

**3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).**

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Ali SOLEIMAN   Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/00439	<b>Applicant's or agent's file reference</b> PAT99851PCT
<b>International filing date</b> (day/month/year) 21 January 2000 (21.01.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)
<b>Applicant</b> BLUM, Rainer et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

31 July 2000 (31.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

R. E. Stoffel

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PATENT**

(Practitioner's Docket No. IN-5510)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of

Rainer BLUM et al

US Serial No.: 09/890,019

Filed: July 25, 2001

For: Binding Agent Mixtures And Their  
Use In Coating Materials Cured By Actinic  
Radiation and/or Heat.

Group Art Unit: Not yet assigned

Examiner: Not Assigned

I hereby certify that the attached correspondence is  
being deposited with the United States Postal Service in  
an envelope as First Class Mail addressed to the  
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C.  
20231 on September 24, 2001.

*Sandra Barry*  
Sandra Barry

**COMMUNICATION FOR SUBMITTING THE ENGLISH TRANSLATION OF THE  
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

Hon. Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Submitted herewith is a copy of the English Translation of the International  
Preliminary Examination Report for the above-mentioned patent application.

Applicant believes that no fee is required for submitting the English Translation of the  
International Preliminary Examination Report. However, if applicant has inadvertently  
overlooked the need for a fee the Commissioner is hereby authorized to charge any  
additional fees or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-3425.

This form is submitted in triplicate.

Respectfully Submitted,

*Michael F. Morgan*  
Michael F. Morgan  
Registration No. 42,906

Date: September 24, 2001  
BASF Corporation  
26701 Telegraph Road  
Southfield, Michigan 48034-2442  
(248)-948-2355

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference PAT99851PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00439	International filing date (day/month/year) 21 January 2000 (21.01.00)	Priority date (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 133/06		
Applicant BASF COATINGS AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 31 July 2000 (31.07.00)	Date of completion of this report 15 March 2001 (15.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/EP00/00439

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-32, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-16, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (uspto)

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1 - 16	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 16	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

DE-A-196 00 136 describes coating agents containing as component A) prepolymers having at least two ethylenically unsaturated double bonds and, as component b), compounds (for example saturated and/or unsaturated polyesters) comprising structural units according to formula I or II. Polyurethane acrylates which can be produced by first reacting some of the NCO groups of a polyisocyanate with a hydroxyalkylester of an ethylenically unsaturated carboxylic acid and then reacting the residual isocyanate groups with the chain-lengthening agent (e.g. polyol) are suitable as component A). In this way, polymers (e.g. a polyurethane) having a saturated main chain and containing ethylenically unsaturated side groups are obtained (DE'136; claims; page 5, lines 1 to 15, 22 to 25 and 35 to 40).

Since the current Claim 1 only requires a polymer A) having a saturated main chain but does not exclude unsaturated side chains, the current Claim 1 and Claims 12 to 16 are not novel with respect to DE'136 (PCT Article 33(2)).

Claims 2 to 11 are dependent claims and accordingly cannot establish novelty.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The invention has industrial applicability (PCT Article 33(4)).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. In Claim 1 the condition (i) should presumably read:  
"or both components (A) and (B)" (PCT Article 6).
2. The presence of a photoinitiator of the Norrish II-type in polymer A) appears to be essential when A) does not contain any structural units I or II. This feature should be included in the main claim (PCT Article 6).
3. Claim 10 is unclear since no variable X is present (see also page 8 of the description).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 20 MAR 2001

WIPO

PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

TH



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>PAT99851PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP00/00439</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>21/01/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/01/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C09D133/06</b>		
Anmelder <b>BASF COATINGS AG et al</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>31/07/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>15.03.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Clement, S</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8512 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-32                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-16                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-16
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-16
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USP)

Zu Punkt V:

Die DE-A-196 00 136 beschreibt Beschichtungsmittel enthaltend als Komponente A) Präpolymere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und als Komponente B) Verbindungen (z.B. gesättigte und/oder ungesättigte Polyester), die Struktureinheiten entsprechend der Formel I oder II aufweisen. Als Komponente A) sind Polyurethanacrylate geeignet, die herstellbar sind, indem zunächst ein Teil der NCO-Gruppen eines Polyisocyanates mit einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit dem Kettenverlängerungsmittel (z.B. Polyol) umgesetzt werden. Auf diese Weise werden Polymere (z.B. ein Polyurethan) mit gesättigter Hauptkette erhalten, die ethylenisch ungesättigte Seitengruppen enthalten (DE'136; Ansprüche; Seite 5, Zeilen 1- 15, 22-25, 35-40).

Da vorliegender Anspruch 1 lediglich ein Polymer A) mit einer gesättigten Hauptkette verlangt, ungesättigte Seitenketten jedoch nicht ausschließt, sind vorliegender Anspruch 1 sowie die Ansprüche 12-16 gegenüber der DE'136 nicht neu (Art. 33 (2) PCT).

Die Ansprüche 2-11 sind abhängig und können dementsprechend die Neuheit nicht herstellen.

Die gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben (Art. 33 (4) PCT).

Zu Punkt VIII

1. In Anspruch 1 soll vermutlich die Bedingung (i) lauten: "...oder beide Komponenten (A) und (B)..." (Art. 6 PCT).
2. Das Vorhandensein eines Photoinitiators vom Norrish II-Typ im Polymer A) scheint dann zwingend zu sein, wenn keine Struktureinheiten I oder II in A) enthalten sind. Dieses Merkmal sollte in den Hauptanspruch aufgenommen werden (Art. 6 PCT).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Anspruch 10 ist nicht klar, da eine Variable X nicht vorhanden ist (siehe auch Seite 8 der Beschreibung).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :C09D 133/06, 163/10, 175/16, 167/06,  
5/03

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/44837**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

3. August 2000 (03.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00439

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 2000 (21.01.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 03 725.6

30. Januar 1999 (30.01.99)

DE

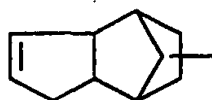
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF  
COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster  
(DE).

(72) Erfinder; und

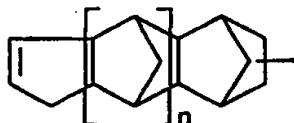
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE];  
Rüdigerstr. 64, D-67069 Ludwigshafen (DE); PRIETO,  
Jorge [DE/DE]; Schlossfeld 160a, D-48308 Senden (DE).(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen  
(DE).(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.(54) Title: BINDING AGENT MIXTURES AND THEIR USE IN COATING MATERIALS CURED BY ACTINIC RADIATION  
AND/OR HEAT(54) Bezeichnung: BINDEMittelGEMISCHE UND IHRE VERWENDUNG IN MIT AKTINISCHER STRAHLUNG UND/ODER  
THERMISCH HÄRTBAREN BESCHICHTUNGSSOFFEN

(I)



(II)

(57) Abstract

The invention relates to a binding agent mixture containing at least one polymer (A) which has a saturated main chain and is not a polyester, and at least one polyester (B) with a saturated and/or unsaturated main chain. According to the invention (i) one or both of the two components (A) or (B) present structural units of the formulas (I) and/or (II), in which n is a whole number between 1 and 10; and (ii) at least the polyester (B) which does not present structural units of the formula (I) and/or (II) contains maleic and/or fumaric acid esters in its main chain.

### (57) Zusammenfassung

Bindemittelgemisch, enthaltend mindestens ein Polymer (A) mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist, und mindestens einen Polyester (B) mit gesättigter und/oder ungesättigter Hauptkette, wobei (i) eine der beiden Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten (I) und/oder (II) aufweist oder beide Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten (I) und/oder (II) aufweisen, worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet; und wobei (ii) zumindest derjenige Polyester (B), der keine Struktureinheiten (I) und/oder (II) aufweist, Malein- und/oder Fumarsäureester in seiner Hauptkette eingebaut enthält.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## **Bindemittelgemische und ihre Verwendung in mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen**

Die vorliegende Erfindungen betrifft neue Bindemittelgemische und ihre  
5 Verwendung in Beschichtungsstoffen oder als Beschichtungsstoffe, welche mit  
aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbar sind. Außerdem betrifft die  
vorliegende Erfindung die neuen Beschichtungsstoffe, welche die neuen  
Bindemittelgemische enthalten oder hieraus bestehen, und deren Verwendung für  
die Automobilerstlackierung, die Autoreparaturlackierung, die industrielle  
10 Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, die  
Kunststofflackierung und die Möbellackierung. Des weiteren betrifft die  
Erfindung ein neues Verfahren zur Beschichtung von Substraten, bei dem die  
neuen Beschichtungsstoffe verwendet werden, sowie die entsprechend  
beschichteten Substrate.

15 Mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, härtbare  
Beschichtungsstoffe in flüssiger Form oder in Form von Pulverlacken gewinnen  
aus Gründen der Lösemittleinsparung immer mehr an Bedeutung und werden  
immer mehr neuen Anwendungszwecken zugeführt. Ein Hauptproblem bei den  
20 bekannten mit UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen ist aber die  
Inhibierung der Härtung an ihrer Oberfläche durch Luftsauerstoff. Dieser  
Inhibierung muß durch UV-Lampen mit hoher Energiedichte und eine  
Beschleunigung der Härtung durch Amincoinitiatoren kompensiert werden. Diese  
Amine führen indes häufig zu Geruchsbelästigungen und können eine  
25 unerwünschte Verfärbung der Beschichtungen bewirken.

Bei UV-Pulverlacken ergeben sich zusätzlich weitere Probleme aus den  
widersprüchlichen Forderungen nach guter Blockfestigkeit der Pulver bei der  
Lagerung und gutem Verlauf des geschmolzenen Lackfilms. Für gute  
30 Blockfestigkeit sollten Glasübergangstemperatur und Schmelzpunkt möglichst

hoch sein, für guten Verlauf und die Anwendung auf thermosensiblen Substraten aber möglichst niedrig, um eine Härtingsreaktion vor der Ausbildung einer optimalen Oberflächenglätte und eine Schädigung des Substrats zu vermeiden. Zur Verbesserung der Oberflächenglätte sollte die Schmelze außerdem auch noch  
5 eine niedrige Viskosität aufweisen, und die Reaktion sollte erst nach einer Verzögerung einsetzen. Dieses Eigenschaftsprofil läßt sich jedoch mit rein thermisch härtbaren Pulverlacken, deren Härtung bekanntermaßen auf einer thermisch aktivierten Reaktionen zwischen Bindemittel und Vernetzungsmittel, z.B. zwischen einem Polyepoxydharz und einer Dicarbonsäure, beruhen, nur  
10 schwer verwirklichen, weil gleichzeitig mit dem Schmelzvorgang schon eine viskositätserhöhende Vernetzungsreaktion einsetzt. Bei mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken hingegen sollte eine Trennung von Aufschmelzvorgang und Vernetzung oder Härtung möglich sein.

15 Bisher bekannte mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverlacke, welche diese Erfordernisse erfüllen sollen, basieren auf Polymeren mit leicht polymerisierbaren, in der Regel acrylischen oder vinylischen, Doppelbindungen.

In den Patentschriften US-A-4,129,488 und US-A-4,163,810 werden UV-härtbare  
20 Pulverlacke mit speziellen räumlichen Anordnungen von olefinisch ungesättigten Polymeren beschrieben. Hierbei besteht das Bindemittel aus einem Epoxid-Polyester-Polymer, bei denen das Epoxid-Addukt in der Weise räumlich angeordnet wird, daß es mittels einer linearen Polymerkette in räumlicher Entfernung von dem Polyester-Addukt angeordnet ist. Das Polymer enthält  
25 zusätzlich einen chemisch gebundenen Photoinitiator.

In den europäischen Patentschriften EP-A-0 650 978, EP-A-0 650 979 und EP-A-0 650 985 werden Copolymerisate beschrieben, deren wesentlicher Bestandteil ein verhältnismäßig hoher Anteil an Methacrylatmonomeren ist. Die  
30 Copolymerisate können als Bindemittel für UV-härtbare Pulverlacke verwendet

werden und zeichnen sich durch eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung aus.

Aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 410 242 sind Bindemittel für UV-härtbare Pulverlacke bekannt, welche aus Polyurethanen bestehen, die bestimmte (Meth)Acryloylgruppen aufweisen. Diese Polyurethane können ohne Vernetzungsmittel oder Peroxide vernetzt werden und sind daher lagerstabil. Für die Vernetzung mittels UV-Strahlung sind indes Photoinitiatoren erforderlich. Die Polyurethane können auch im Gemisch mit festen ungesättigten Polyestern verwendet werden.

Des weiteren sind aus der europäischen Patentschriften EP-A-0 636 6691 UV-härtbare Pulverlacke bekannt, welche ein Gemisch aus ungesättigten Polymeren (Bindemittel) und ungesättigten Vernetzungsmitteln enthalten. Als Bindemittel werden insbesondere ungesättigte Polyester und ungesättigte Polyacrylate, welche Cyclopentadien enthalten können, und als Vernetzungsmittel Polyurethane, welche Vinylether-, Vinylester- oder (Meth)Acryloylgruppen aufweisen, genannt.

Diese bekannten mit UV-Strahlung härtbaren Pulverlacke weisen Probleme auf, die sich aus der thermischen Empfindlichkeit der hierin verwendeten polymerisierbaren Doppelbindungen ergeben. Diese thermische Empfindlichkeit führt dazu, daß durch die Herstellung, die in der Regel in einem Lösemittel erfolgt, durch die Entfernung des Lösemittels und durch die in wiederholten Schmelzprozessen durchzuführende Pulverlackkonfektionierung ein Verlust an Reaktivität und eine partielle Vernetzung resultiert.

Besonders die Entfernung des Lösemittels ist kritisch, weil zum einen schon geringe Anteile an Restlösemittel die Blockfestigkeit der Pulver erheblich beeinträchtigen, energische thermische Trocknungsverfahren andererseits aber häufig zu einer thermischen Vorvernetzung der Doppelbindungen führen. So wird

z.B. in der europäischen Patentschrift EP-A-0 585 742 vorgeschlagen, ein acrylisch ungesättigtes Polyurethan, das in einem Lösemittel aufgebaut wird, stark mit Aceton zu verdünnen, dann mit viel Wasser auszufällen und bei Raumtemperatur zu trocknen, was indes ein unverhältnismäßig aufwendiges  
5 Verfahren darstellt, das überdies einen hohen Anteil an Abfallprodukten liefert.

Weiterhin weisen die bekannten ungesättigten Bindemittel eine merkliche Vernetzungsaktivität schon im festen Zustand, z.B. als konfektionierte UV-Pulverlacke, unter Raumlicht auf, weshalb sie nur unter gefiltertem Licht  
10 gehandhabt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, bei Schmelztemperatur niedrigviskose, stabile Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke, zur Verfügung zu stellen, die trotzdem eine hohe Reaktivität bei Einwirkung  
15 aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Licht, aufweisen. Die Beschichtungsstoffe, insbesondere die Pulverlacke, sollen des weiteren in üblichen Lackschichtdicken und an der Luft eine gute Vernetzungsstabilität bei Schmelztemperatur aufweisen, die zur Ausbildung eines guten Verlaufs führt. Außerdem sollen sie eine hohe Reaktivität bei Einwirkung aktinischer Strahlung,  
20 insbesondere UV-Licht, im Bereich der Schmelztemperatur aufweisen, was für eine kombinierte Härtung durch Wärme und aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Licht, notwendig ist. Nicht zuletzt sollen sie eine geringe Lichtempfindlichkeit im nicht geschmolzenen Zustand haben, damit sie ohne Vernetzungsgefahr unter üblicher Raumbeleuchtung gehandhabt werden können.

25

Demgemäß wurde das neue Bindemittelgemisch gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein Polymer mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist,  
und

30

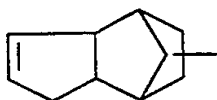
(B) mindestens einen Polyester mit einer gesättigten und/oder ungesättigten Hauptkette,

wobei

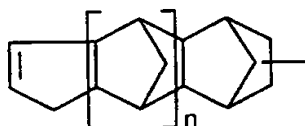
5

(i) eine der beiden Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweist oder beide Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweisen,

10



(I)



(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

15

und wobei

(ii) zumindest derjenige Polyester (B), der keine Struktureinheiten I und/oder II aufweist, Malein- und/oder Fumarsäureester in seiner Hauptkette eingebaut enthält.

20

Im folgenden wird das neue Bindemittelgemisch als "erfindungsgemäßes Bindemittelgemisch" bezeichnet.

25 Des weiteren wurden neue Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke, gefunden, welche mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbar sind,

welche das erfindungsgemäße Bindemittelgemisch enthalten oder hieraus bestehen.

Im folgenden werden die neuen Beschichtungsstoffe als "erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe" oder "erfindungsgemäße Pulverlacke" bezeichnet.

Nicht zuletzt wurde ein neues Verfahren zur Beschichtung von Substraten gefunden, bei dem man die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke verwendet.

10

Die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische bzw. Beschichtungsstoffe sind mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise Elektronenstrahlen und UV-Licht, insbesondere aber UV-Licht, härtbar. Auch die Härtung zu einem B-Zustand, d.h. einem teilgehärteten Zustand, bei dem die Härtung unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, ist ohne Probleme möglich.

15

Die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische bzw. Beschichtungsstoffe sind als Lösungen oder Dispersionen in organischen Lösemitteln oder in Wasser wie bekannte Lacke anwendbar. Außerdem sind ausgewählte Bindemittelgemische, ggf. nach Zugabe von Peroxydstartern auch rein thermisch durch Einbrennen härtbar.

20

Eine spezielle und bevorzugte Anwendung finden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Pulverlacke. Die erfindungsgemäßen Pulverlacke zeichnen sich durch eine geringe thermische Empfindlichkeit, kurze Härtungszeiten bei kombinierter Anwendung von Wärme und UV-Licht, eine gute Blockfestigkeit bei der Lagerung und eine sehr gute Oberflächenglätte der daraus erhaltenen Beschichtungen oder Lackierungen aus.

25

Die erfindungsgemäße Bindemittelgemische und Beschichtungsstoffe sind im wesentlichen frei von thermisch leicht polymerisierbaren Doppelbindungen, weisen eine hohe Stabilität gegen thermische Belastung und Luftsauerstoff auf und sind dennoch bei Einwirkung von aktinischer Strahlung wie Elektronenstrahlen oder bevorzugt UV-Licht, insbesondere bei gleichzeitigem Erwärmen, überraschenderweise mit hoher Reaktivität vernetzbar. Desweiteren haben sie bei Raumtemperatur bei üblicher Raumbeleuchtung nur eine geringe Lichtempfindlichkeit, so daß sie ohne besondere Schutzmaßnahmen gehandhabt werden können.

10

Es ist ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische oder Beschichtungsstoffe, daß sie problemlos mit Stoffen kombiniert werden können, welche leicht polymerisierbare Doppelbindungen, insbesondere acrylische oder vinylische Doppelbindungen, aufweisen, um sie speziellen Anwendungszwecken anzupassen.

15

Der erste wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Bindemittelgemischs ist mindestens ein Polymer (A) mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist.

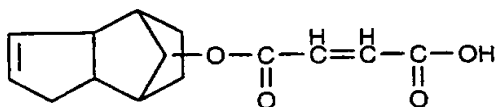
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Polymer (A) auch eine vergleichsweise niedermolekulare Verbindung oder ein Oligomer (A) zu verstehen, wenn diese ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das ihrer Verwendung in dem erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch nicht entgegensteht. Insbesondere müssen sie fest sein. Erfindungsgemäß sind indes Polymere (A) von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

25

Das Polymer (A) kann mindestens eine Struktureinheit I und/oder II enthalten.

Diese Struktureinheiten I und/oder II können in Form der Struktureinheit V

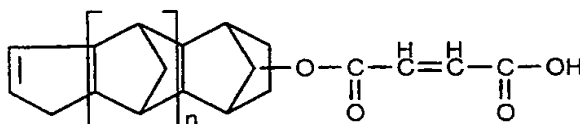
30



(V), worin die Variable X für ein Sauerstoffatom oder einer NH-Gruppe, insbesondere aber ein Sauerstoffatom, steht;

5

und die Struktureinheit II in Form der Struktureinheiten VI



(VI), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet und die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

10

eingebaut sein.

Geeignete Ausgangsverbindungen für die Einführung dieser Struktureinheiten V und VI sind die Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester von monomerem oder oligomeren Dihydrodicyclopentadienol.

15

Enthält das Polymer (A) keine Struktureinheit I oder II, sind hierin zwingend kovalent gebundene Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ als Seitengruppen und/oder Endgruppen enthalten. Photoinitiatoren dieser Art sind üblich und bekannt. Ihr Wirkungsmechanismus beruht auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten. Beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen. Ein Beispiel für einen geeigneten

20

25

erfindungsgemäß zu verwendenden Photoinitiator dieser Art ist 4-Hydroxybenzophenon.

Im folgenden werden die kovalent gebundenen Photoinitiator-Seitengruppen und  
5 -Endgruppen vom Norrish II-Typ der Kürze halber als "Photoinitiatorgruppen II" bezeichnet.

Erfindungsgemäß sind Polymere (A), welche sowohl mindestens eine  
Struktureinheit I und/oder II sowie mindestens eine Photoinitiatorgruppe II  
10 enthalten, besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Als Polymere (A) kommen insbesondere Polyacrylate, Polyurethane, Polyether  
und Polyepoxide in Betracht. Sie können einzeln oder als Gemisch verwendet  
15 werden. Erfindungsgemäß sind die Polyacrylate, die Polyurethane und die Polyepoxide von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet. Von diesen sind die Polyacrylate besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

20 Der Begriff "Polyurethane" umfaßt dabei auch Stoffe deren Hauptketten nicht nur über Urethanbindungen verknüpft sind, sondern auch Stoffe die Ester oder Etherkettenglieder aufweisen, d.h. die sog. Polyesterurethane und Polyetherurethane.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können in bekannter Weise aus polyfunktionellen Isocyanaten und Verbindungen, welche mit Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten, sowie aus

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V,
- 30 - Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI

und/oder

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V und mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten,

und/oder aus

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoiniatorgruppe und mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen,

erhalten werden.

Die Struktureinheit I bzw. V kann dabei eingeführt werden durch Mitverwendung von z.B. Dihydrodicyclopentadienol oder seinem Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester. Die Struktureinheit II bzw. VI kann in entsprechender Weise durch Mitverwendung von oligomerem Dihydrodicyclopentadienol oder seinem Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester eingeführt werden. Die Photoiniatorgruppe II kann beispielsweise durch Mitverwendung von 4-Hydroxybenzophenon und/oder Benzophenontetracarbonsäureverbindungen eingeführt werden. Werden dabei mit Isocyanat polyfunktionell reaktive Verbindungen mitverwendet, so werden Polymere oder Oligomere gebildet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyepoxide (A) werden erhalten aus an sich bekannten und am Markt erhältlichen Epoxidharzen, z.B. vom Typ der Bisphenol A-Epoxidharze, durch Reaktion mit

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V,
  - Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI
- und/oder

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V und mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Epoxiden reaktive Gruppe enthalten,

5

und/oder aus

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoiniatorgruppe und mindestens eine mit Epoxiden reaktive Gruppe aufweisen.

10

Die Struktureinheit I bzw. V kann dabei eingeführt werden durch Mitverwendung von z.B. Dihydrodicyclopentadienol oder seinem Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester. Die Struktureinheit II bzw. VI kann in entsprechender Weise durch Mitverwendung von oligomerem Dihydrodicyclopentadienol oder  
15 seinem Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester eingeführt werden. Die Photoiniatorgruppe II kann beispielsweise durch Mitverwendung von 4-Hydroxybenzophenon oder Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydride, Benzophenontetracarbonsäureester und Benzophenontetracarbonsäureamid eingeführt werden. Werden dabei mit Epoxyd  
20 polyfunktionell reaktive Stoffe oder polymere Epoxydharze mitverwendet, so werden Polymere oder Oligomere gebildet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate (A) sind vorzugsweise copolymere Poly(meth)acrylate, welche mindestens ein (Meth)Acrylat-, ein  
25 Ethacrylat- und/oder ein Cinnamatmonomer, insbesondere aber ein (Meth)Acrylatmonomer, das mindestens eine Struktureinheit I und/oder V und/oder II und/oder VI aufweist, und/oder die Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester von monomerem und oligomerem Dihydrodicyclopentadienol; weitere (Meth)Acrylsäureester; sowie gegebenenfalls  
30 weitere hiermit copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere

einpolymerisiert enthalten. An Stelle der Struktureinheiten I, V, II und/oder VI oder zusätzlich zu diesen können die Polyacrylate (A) mindestens eine Photoiniatorgruppe II enthalten. Als (Meth)Acrylatmonomer, das mindestens eine Struktureinheit I und/oder V und/oder II und/oder VI aufweist, wird  
5 erfindungsgemäß Dihydrodicyclopentadienylacrylat besonders bevorzugt verwendet.

Die Photoiniatorgruppe II kann eingeführt werden über mit (Meth)Acrylaten copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte, vor und/oder nach der  
10 Polymerisation im triplet-angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigte, aromatische oder teilaromatische Verbindungen wie copolymerisierbare Abkömmlinge des Benzophenons und Stoffe, wie sie in dem Patentschriften EP-A-0 486 897, DE-A-38 20 463 und DE-A-40 07 318 beschrieben sind. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, welche sich von  
15 aromatischen oder teilaromatischen Ketonen ableiten oder welche Thioxanthonstrukturen aufweisen.

Die Photoiniatorgruppe II kann desweiteren eingeführt werden über die polymeranaloge Umsetzung von Epoxid-Seitengruppen, wie sie durch  
20 Einpolymerisieren von Glycidylmethacrylat erhalten werden, mit geeigneten Photoiniatoren wie 4-Hydroxybenzophenon.

Die Photoiniatoren II sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate (A) vorteilhafterweise in Mengen von 5 bis 80, vorzugsweise 5 bis  
25 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polyacrylat (A), enthalten. Ihr Anteil wird aus Kostengründen so niedrig wie möglich gehalten. Sie beeinflussen stark die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische. Der Anteil, der für den jeweiligen Verwendungszweck optimal ist, kann deshalb vom Fachmann anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden.

Eine bevorzugte Methode zur Herstellung dieser Polyacrylate (A) ist die lösemittelfreie, radikalische Substanzpolymerisation im gerührten Reaktor gegebenenfalls unter Druck oder besonders bevorzugt in kontinuierlichen Durchlaufreaktoren, bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der gebildeten Polymeren, bevorzugt oberhalb 140°C. Bei dieser Methode erhält man Polyacrylate (A) mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, was bei Pulverlacken wegen des daraus resultierenden engeren Schmelzbereiches und der niedrigeren Schmelzviskosität sehr erwünscht ist. Weiter entfällt bei der Substanzpolymerisation die Entfernung eines Hilfslösemittels und es ist möglich Pigmente und Lackhilfsmittel direkt in die Schmelze einzuarbeiten, wobei die sehr gute Thermostabilität der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate (A) vorteilhaft ist.

Ebenfalls erfindungsgemäß sind aber auch im Lösemittel, oder nach der genannten lösemittelfreien Technologie hergestellte, acrylisch ungesättigte Polyacrylate (A), die z.B. durch Reaktion von (Meth)Acrylsäure mit copolymerisiertem Glycidyl(meth)acrylat erhältlich sind, wobei allerdings die größere Thermoempfindlichkeit bei der Aufarbeitung und der Pulverkonfektionierung beachtet werden muß.

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Acrylatcopolymerisat (A1) werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Vorteilhaft sind Taylorreaktoren.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend

ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit  $\omega_i$  des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl  $Ta$ , charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität  $\nu$  des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders  $r_i$ , dem inneren Radius des Außenzylinders  $r_a$  und der Spaltbreite  $d$ , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

10

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit  $d = r_a - r_i$ .

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt

auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes  
5 Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen  
benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher  
Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen  
hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter  
Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein  
10 ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie  
ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren  
Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch  
15 angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche  
zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer  
Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den  
Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart  
gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im  
20 Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß  
sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Die Auswahl der zu kombinierenden Monomeren erfolgt nach den Ansprüchen  
der vorgesehenen Verwendung, so daß die durch aktinische Strahlung,  
25 insbesondere UV-Licht, ausgehärteten Beschichtungsstoffe den gestellten  
Anforderungen genügen. Die Grundprinzipien bei der Auswahl und Mischung  
von Monomeren zur Einstellung von Basiseigenschaften bei  
Beschichtungsstoffen und den hiermit hergestellten Beschichtungen,  
insbesondere Lacke, sind dem Polymerchemiker und Lackfachmann bekannt.

Diese Anforderungen können recht unterschiedlich sein, z.B. werden für klare Decklacke von Metallic-Lackierungen bei Automobilen höchste Vergilbungs- und Witterungsbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Glanzhaltung bei hoher Härte gefordert. Bei einem Coil Coating-Lack, d.h. einem Lack mit dem Blechbahnen lackiert, dann aufgewickelt und später unter Verformung weiterverarbeitet werden, kommt es auf höchste Elastizität und Haftung an.

Auch der Preis der Monomeren kann ein Auswahlkriterium sein, wenn für bestimmte Anwendungen zwar keine hohe Qualität der Lackierungen, dafür aber ein niedriger Preis gefordert wird.

So kann z.B. die Härte, die Glasübergangstemperatur und die Erweichungstemperatur der Polyacrylate (A) erhöht werden durch höhere Anteile an „harten“ Monomeren, wie z.B. Styrol oder den (Meth)Acrylaten von C1- bis C3-Alkoholen, während z.B. Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder Tridecylacrylat als „weiche“ Monomere diese Temperaturen erniedrigen, dafür aber die Elastizität verbessern. Weiter ist auch bekannt, daß untergeordnete Anteile an einpolymerisierter (Meth)Acrylsäure oder einpolymerisiertem (Meth)Acrylamid die Haftung verbessern.

Auch die Einflüsse des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung, die Steuerung der Polymerisation durch Regler, Temperaturführung und Katalysatorauswahl sind dem Fachmann bekannter Stand der Technik.

Beispiele geeigneter Monomere zum Aufbau von Polyacrylaten (A) sind die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aliphatischen, cykloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth-)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-

- Butyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat,  
 Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat,  
 Undecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat,  
 Cyclohexyl(meth)acrylat, Methylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat,  
 5 Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat oder Furfuryl(meth)acrylat; die Ester der 3-  
 Phenylacrylsäure und deren verschiedenen Isomerieformen, z.B. Methylcinnamat,  
 Ethylcinnamat, Butylcinnamat, Benzylcinnamat, Cyclohexylcinnamat,  
 Isoamylcinnamat, Tetrahydrofurfurylcinnamat oder Furfurylcinnamat; Acrylamid,  
 Methacrylamid, Methylolacrylamid oder Methylolmethacrylamid; Acrylsäure,  
 10 Methacrylsäure oder 3-Phenylacrylsäure; Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie  
 Ethylglykolmono(meth)acrylat, Butylglykolmono(meth)acrylat oder  
 Hexandiolmono(meth)acrylat; Glycolether(meth)acrylate wie  
 Methoxyethylglykolmono(meth)acrylat, Ethyloxyethylglykolmono(meth)acrylat,  
 Butyloxyethylglykolmono(meth)acrylat oder  
 15 Phenyloxyethylglykolmono(meth)acrylat; Glycidylacrylat oder  
 Glycidylmethacrylat; oder Amino(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat.

Als weitere Comonomere kommen radikalisch copolymerisierbare Monomere wie  
 Styrol, 1-Methylstyrol, 4-tert-Butylstyrol oder 2-Chlorstyrol; Vinylester von  
 20 Fettsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat;  
 Vinylether von Alkanolen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie  
 Vinylisobutylether; Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid; Vinylalkylketone; Diene  
 wie Butadien oder Isopren; sowie Ester der Malein- und Crotonsäure in Betracht.  
 Geeignete Coonomere sind auch cyclische Vinylverbindungen wie Vinylpyridin,  
 25 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Vinylimidazol, 5-Vinylpyrrolidon oder N-Vinyl-  
 pyrrolidon. Auch allylisch ungesättigte Comonomere können eingesetzt werden,  
 wie z.B. Allylalkohol, Allylalkylester, Monoallylphthalat oder Allylphthalat.  
 Weiter kommen auch Acrolein und Methacrolein und polymerisierbare Isocyanate  
 in Betracht.

Von besonderer Bedeutung sind die Comonomere, die besonders leicht abstrahierbare Wasserstoffatome enthalten; insbesondere Comonomere mit folgenden Gruppen: Isoalkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen wie Isopropyl-, Isobutyl- oder Ethylhexylgruppen; Aminoisoalkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen  
5 wie Diisopropylaminoethyl- oder N-Isobutyl-isopropyl-aminoalkylgruppen; Cycloisoalkylgruppen mit 5 bis 8 C-Atomen wie Methylcyklohexyl-, Isopropylcyklohexyl-, Cycloalkyl-, Furfuryl- Tetrahydrofurfuryl-, p-Menthyl-, Terpin- und Thymolgruppen. Besonders geeignet sind auch Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isobornylethacrylat, Isobornylcinnamat, Adamantanacrylat,  
10 Adamantanmethacrylat, Adamantanethacrylat sowie Adamantancinnamat in den verschiedenen Isomerieformen. Anteile dieser Comonomere erhöhen die Lichtempfindlichkeit der Polymerisate.

Comonomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen  
15 tragen, können für eine zusätzliche thermisch aktivierbare Vernetzungsreaktion verwendet werden und sind dann in Anteilen von 1 bis 60 Gew.-% der Comonomermischungen vorhanden. In der Regel werden sie aber in untergeordneten Mengen eingesetzt und verbessern dann z.B. die Haftung, die elektrostatische Aufladbarkeit, das Fließverhalten der erfindungsgemäßen  
20 Beschichtungsmittel und die Oberflächenglätte der erfindungsgemäßen Beschichtungen. Abkömmlinge der 3-Phenylacrylsäure verbessern weiter als eingebaute Stabilisatoren die Witterungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere der Lackierungen.

25 Maleinsäureanhydrid ist in Anteilen mit (Meth)Acrylaten und Styrol copolymerisierbar; die entsprechenden Copolymerisate addieren Wasser und Dicyclopentadien. Diese Addukte sind ebenfalls als Polyacrylate (A) geeignet.

Weitere Polymeren (A), insbesondere Polyether, werden allgemein erhalten durch  
30 polymeranaloge Umsetzung von funktionellen Polymeren mit Verbindungen die

Struktureinheiten I und/oder II und/oder Photoinitiatoren aufweisen und mit den funktionellen Gruppen der Polymeren reagieren können.

Verbindungen, welche die Struktureinheiten V und/oder VI enthalten, werden erhalten über die bekannte Addition von Dicyclopentadien (DCPD) und Wasser an Anhydride von Di- oder Tetracarbonsäuren, besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid. Dabei ist die Acidität der Carboxylgruppen, die nach der Addition von einem Mol DCPD pro Anhydrid der Estergruppe benachbart steht, so abgeschwächt, daß beim Versuch der weiteren Addition von DCPD in Anteilen Oligostrukturen (Struktureinheiten II) gebildet werden. Oligo-DCPD-Gemische erhält man auch durch Polycycloaddition von Cyclopentadien unter Druck bei Temperaturen zwischen 170° und 300°C. Diese können destillativ aufgearbeitet werden, bevorzugt werden sie aber direkt mit z.B. Maleinsäureanhydrid und Wasser zu Mischungen von Verbindungen, welche die Struktureinheiten V und/oder VI enthalten, umgesetzt.

Veresterung diese Carbonsäuren mit z.B. polyfunktionellen Hydroxylverbindungen, insbesondere übliche und bekannte Polyether-Polyole, führt zu Polymeren (A), insbesondere Polyethern (A), mit den Struktureinheiten I bzw. V und/oder II bzw. VI.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (B) sind an sich bekannte, feste, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester die durch die bekannte Polykondensation von gesättigten und/oder ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden, und mehrwertigen Alkoholen erhalten werden. Polyester (B) haben üblicherweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, und weisen im allgemeinen eine möglichst niedrige Schmelzviskosität auf. Sie können noch freie Hydroxyl- und Säuregruppen aufweisen, mit Hydroxylzahlen von 5 - 150 und Säurezahlen von 2 bis 80 mg KOH/g.

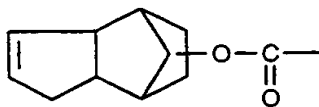
Oft ist es auch vorteilhaft, von den Estern der Carbonsäuren auszugehen und die Polyester durch Umesterung bei höheren Temperaturen zu erzeugen, weil solche Umesterungen in einigen Fällen leichter und schneller ablaufen als die direkte Veresterung. Weiter können durch (Mit)Verwendung von mehrfachfunktionellen Aminen auch Polyester mit Amidstrukturen erhalten werden. Auch die Mitverwendung monofunktioneller Einsatzstoffe ist möglich, z.B. um das Molekulargewicht zu regulieren.

10 Wenn im Polymer (A) Struktureinheiten I bzw. V und/oder II bzw. VI enthalten sind, müssen diese Struktureinheiten in den Polyestern (B) nicht vorhanden sein.

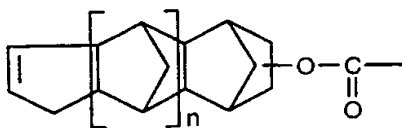
Werden diese Struktureinheiten indes nicht verwendet, ist es erfindungsgemäß obligatorisch, daß die Polyester (B) Malein- und/oder Fumarsäureester in ihren Hauptketten eingebaut enthalten.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind jedoch Polyestern (B) mit den Struktureinheiten I und/oder II.

20 Bevorzugt und leicht zugänglich sind die esterartigen DCPD-Addukte an Polycarbonsäuren, wodurch als Sonderfall der Struktureinheiten I und II die Struktureinheiten III und IV resultieren:



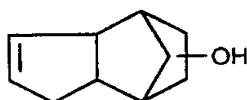
(III)



(IV), worin der Index  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

- 5 Besonders leicht zugänglich sind die vorstehend beschriebenen Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an DCPD. Durch die Mitverwendung solcher Addukte werden besonders bevorzugte ungesättigte Polyester (B) erhalten.

Des weiteren ist Dihydrodicyclopentadienol VII kommerziell verfügbar und kann  
 10 beim Aufbau der Polyester (B) mitverwendet werden, wodurch ebenfalls die Struktureinheiten I und II eingeführt werden.



15 (VII)

- Beispiele weiterer geeigneter Einsatzstoffe für die Herstellung der Polyester (B) sind Adipinsäure, Korksäure, Phthalsäureisomere, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Fumarsäure,  
 20 Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Trimellithsäure oder Pyromellithsäure; Ethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiolisomere, Hexandiol, Neopentyl-glykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Bisphenol A oder hydriertes Bisphenol A; OH-polyfunktionelle  
 25 Polymere wie hydroxylgruppenmodifizierte Polybutadienen oder hydroxylgruppentragende Polyurethanpräpolymere und Epoxdharze; polyfunktionelle Naturstoffe oder deren Folgeprodukte wie Leinölfettsäure,

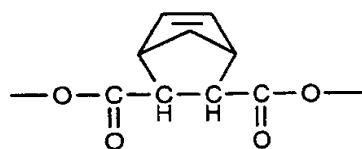
Dimer- und Polymerleinölfettsäure, Rizinusöl, Rizinusölfettsäure. Von Bedeutung sind auch alkoxylierte hydroxyfunktionelle Verbindungen wie die Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte der genannten Polyole. Weiter ist auch die Einführung von Amid- und Imidstrukturen gemäß DE-A-157 00 273  
 5 und DE-A-172 00 323 in Polyester (B) bekannter Stand der Technik.

Die Einführung der Struktureinheiten I bzw. V und/oder II bzw. VI erfolgt bevorzugt durch Mitverwendung der vorstehend beschriebenen sauren Ester bei der Polykondensation.

10

Weiter ist es möglich Polyester mit einem Überschuß von Säure herzustellen und diese dann mit DCPD umzusetzen. Für einen hohen Umsatz ist dabei in der Regel die Verwendung von Katalysatoren z.B. Bortrifluoridetherat notwendig. Bei höheren Temperaturen und Druck werden dabei auch Oligo-DCPD-Strukturen  
 15 (Struktureinheit II) gebildet.

Enthalten die Polyester (B) bei dieser Umsetzung Doppelbindungen in der Polymerkette, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Pfropfung mit Cyclopentadien Endomethylenetetrahydrophthalsäurestrukturen  
 20 VIII erzeugt.



25

(VIII)

Von besonderer Bedeutung sind auch Polyester (B) gemäß der DE-A-43 21 533, die unter Mitverwendung von hydroxyfunktionellen Allylethern erhalten werden

und eine besonders hohe Photoempfindlichkeit aufweisen. Weiter von Bedeutung sind Polyester (B) deren bei der Polykondensation frei gebliebene Carboxylgruppen mit ungesättigten Epoxydverbindungen, bevorzugt Glycidyl(meth)acrylat, umgesetzt werden; auch diese Maßnahme erhöht die  
5 Photoempfindlichkeit.

Der Einbau von Photoiniatorgruppen II in die Polyester (B) ist möglich z.B. durch Mitverwendung von Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid oder Benzophenontetracarbonsäureester  
10 oder 4-Hydroxybenzophenon bei der Polykondensation. Bevorzugt ist es hierbei, mit einem Überschuß von Hydroxylverbindungen zunächst hydroxylterminierte Polyesterstufen herzustellen und diese mit Benzophenontetracarbonsäureanhydrid umzusetzen. Dabei werden die Benzophenonstrukturen kettenständig in die Polyester (B) eingebaut und  
15 Carboxylgruppen erzeugt. Ebenfalls bevorzugt ist es, diese Carboxylgruppen dann mit ungesättigten Epoxydverbindungen, bevorzugt Glycidyl(meth)acrylat, umzusetzen.

Der Aufbau der Polyester (B), welche speziellen Anforderungen z.B. an Härte,  
20 Elastizität, Viskosität oder Erweichungspunkt genügen, erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Regeln durch Auswahl der Aufbaukomponenten und Einstellung des Kondensationsgrades.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die  
25 erfindungsgemäßen Pulverlacke, werden durch Mischung der Polymeren (A) und (B) im Mengenverhältnis von 99,5 : 0,5 bis 0,5 : 99,5 erhalten. Bevorzugt sind Mengenverhältnisse von 90 : 10 bis 50 : 50 und besonders bevorzugt von 80 : 20 bis 60 : 40.

Zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können die üblichen Photoinitiatoren (mit)verwendet werden, auch wenn Photoiniatorgruppen II in den erfindungsgemäßen Bindemittelgemischen enthalten sind. Bevorzugt ist indes die Verwendung der  
5 Photoiniatorgruppen II.

Weiter können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Pulverlacke, übliche und bekannte Lackinhaltsstoffe, wie Verlaufshilfsmittel, UV-Stabilisatoren, Entgasungshilfsmittel (z.B. Benzoin) oder  
10 Farb- und Füllstoffe enthalten. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere der erfindungsgemäßen Pulverlacke, erfolgt nach den bekannten Technologien bevorzugt im Extruder. Dabei ist die sehr gute Thermostabilität der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische ein erheblicher Vorteil, weil keine Gefahr der thermischen Schädigung im Extruder besteht.

15

Die die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Pulverlacke, können auf den verschiedensten Substraten mit den bekannten Applikationstechniken aufgebracht werden. Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere der UV-  
20 Härtung, ist bei kombinierter Anwendung von Wärme und aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Licht, möglich. So ist die Anwendung von erfindungsgemäßen UV-härtbaren Pulverlacken auf wärmeempfindlichen Substraten wie Plastik und Holz möglich; dabei wird nur die Oberfläche, bevorzugt mit IR-Strahlung soweit erwärmt, wie es zum Aufschmelzen des  
25 Pulvers erforderlich ist, dann wird UV-Licht dazu eingestrahlt. Die Härtung durch die Kombination von Wärme und UV-Strahlung erfolgt dann so rasch, daß eine Schädigung des Substrates ausgeschlossen werden kann.

Weiter ist es möglich bei der Härtung einen oder mehrere an sich bekannte  
30 thermische Härtungsmechanismen mitzuverwenden, z.B. die Covernetzung mit

polyfunktionellen Isocyanaten, Aminoplastharzen wie Melamin-, Harnstoff- oder Benzoguanaminformaldehydharzen, oder polyfunktionellen Epoxyden. Die zusätzlich anwendbaren Vernetzungsmechanismen können auch zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke in den erfindungsgemäßen Beschichtungen führen, wodurch oft spezielle, wünschenswerte Eigenschaften, z.B. besonders hohe Chemikalienfestigkeit, erreicht werden.

Insgesamt sind die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische und die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Pulverlacke, hervorragend für die Automobilerstlackierung, die Autoreparaturlackierung, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung geeignet und liefern Substrate mit erfindungsgemäßen Beschichtungen, welche den stetig wachsenden Anforderung des Marktes genügen.

## Beispiele

### Herstellbeispiel 1

5

#### Die Herstellung der Vorstufe 1 der Struktureinheit V (Monocarbonsäure V)

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden eingewogen:

10    661,10 g Dicyclopentadien            (5,0 Mol) und  
       490,30 g Maleinsäureanhydrid        (5,0 Mol).

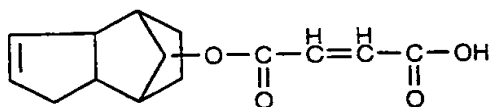
Die Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt.  
 Anschließend wurden über einen Tropftrichter während einer Stunde

15

95,00 g Wasser                                (5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wurde bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete sich  
 die Monocarbonsäure V.

20



### Herstellbeispiel 2

25

Die Herstellung eines Polyesters (B1) mit Struktureinheiten II und  
 Fumarsäureestergruppen in der Hauptkette

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz wurden eingewogen:

- 240,00 g Dicyclohexanolpropan (1 Mol),  
236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol),  
5 194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol) und  
0,67 g Zinnacetat.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde während 3 Stunden die Temperatur stufenweise auf 190°C erhöht; dabei  
10 wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Der Kolbeninhalt wurde auf 90°C abgekühlt, und dann wurden dazugegeben:

- 516,80 g Vorstufe 1 (2 Mol),  
15 116,00 g Fumarsäure (1 Mol),  
4,00 g Dibutylzinndilaurat und  
0,50 g Hydrochinon.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann  
20 wurde während 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht; dabei wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wurde der Polyester (B1) mit einer Säurezahl von 17 erhalten, der beim Abkühlen erstarrte und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergab.  
25

### Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines Polyesters (B2) ohne Struktureinheiten I und/oder II aber mit Fumarsäureestergruppen in der Hauptkette

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz wurden eingewogen:

- 240,00 g Dicyclohexanolpropan (1 Mol),  
236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol),  
5 194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol) und  
0,67 g Zinnacetat.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde während 3 Stunden die Temperatur stufenweise auf 190°C erhöht; dabei  
10 wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Der Kolbeninhalt wurde auf 90°C abgekühlt, und dann wurden dazugegeben:

- 146,00 g Adipinsäure (2 Mol),  
15 116,00 g Fumarsäure (1 Mol),  
4,00 g Dibutylzinndilaurat und  
0,50 g Hydrochinon.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann  
20 wurde in 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, dabei wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wurde der Polyester (B2) mit einer Säurezahl von 26 erhalten, der beim Abkühlen erstarrte und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergab.  
25

#### **Herstellbeispiel 4**

**Die Herstellung eines Polyacrylats (A1) mit Struktureinheiten I und Photoinitiatorgruppen II**

In einem Rührkolben mit Heizung, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung wurden

243 g Isopropanol und

5 243 g Toluol

eingewogen und auf Rückfluß (ca. 85°C) erwärmt; dann wurden über einen Zulauftrichter während zwei Stunden

300 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat,

10 370 g Methylmethacrylat,

120 g Glycidylmethacrylat,

219 g Butylacrylat und

10 g Mercaptoethanol

15 und über einen zweiten Zulauftrichter während zweieinhalb Stunden

30 g Wako® V 59 (Firma Wako, Azostarter) und

180 g Toluol

20 zugegeben. Es wurde während 2 Stunden bei Rückfluß nachpolymerisiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde auf ca. 50°C abgekühlt. Hiernach wurden

166 g 4-Hydroxybenzophenon und

25 1 g Dimethylaminopyridin

hinzugegeben.

Der Kühler wurde dann gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht. Die  
30 Temperatur wurde während 8 Stunden auf 160°C gesteigert, wobei das Lösemittel

abdestillierte. Danach wurde noch Vakuum angelegt und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei 160°C gehalten. Es resultierte eine Schmelze des Polyacrylats (A1), die nach Ausgießen auf eine Aluminiumfolie erstarrte und nach dem Mahlen blockfeste Pulver bei 25°C ergab. Das Harz wies eine mit Hilfe der DSC-Methode gemessene Glasübergangstemperatur von 52°C und eine Schmelztemperatur von 62°C.

### Herstellbeispiel 5

#### 10 Die Herstellung eines Polyacrylat (A2) mit Struktureinheiten I

In einem Rührkolben mit Heizung, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung wurden

15 243 g Isopropanol und  
243 g Toluol

eingewogen und auf Rückfluß (ca. 85°C) erwärmt. Dann wurden über einen Zulauftrichter während zwei Stunden

20

300 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat,  
460 g Methylmethacrylat,  
249 g Butylacrylat und  
10 g Mercaptoethanol

25

und über einen zweiten Zulauftrichter während zweieinhalb Stunden

30 g Wako® V 59 (Firma Wako, Azostarter) und  
180 g Toluol

30

zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden unter Rückfluß nachpolymerisiert.

- Der Kühler wurde anschließend gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht, und die Temperatur wurde auf 160°C gesteigert, wobei das Lösemittel abdestillierte. Hiernach wurde noch Vakuum angelegt, und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei 160°C gehalten. Es resultierte eine Schmelze des Polyacrylats (A2), die nach Ausgießen auf eine Aluminiumfolie erstarrte und nach dem Mahlen blockfeste Pulver bei 25°C ergab.
- Das Harz wies eine mit Hilfe der DSC-Methode gemessene Glasübergangstemperatur von 58°C und eine Schmelztemperatur von 66°C auf.

### Beispiele 1 bis 7

#### 15 Die Herstellung erfindungsgemäßer Pulverlacke

- In einem beheizbaren Laborkneteter wurden unter Stickstoff bei 100°C durch Verkneten Bindemittelgemische hergestellt, die auf Aluminiumfolie ausgetragen und abkühlen gelassen wurden. Die Bindemittelgemische wurden dann in einer Laborschlagwerksmühle gemahlen und auf eine Korngröße von < 60µm gesiebt. Die erhaltenen Pulverlacke wurden mit einem Sieb auf gereinigte Stahlbleche in einer Menge aufgestreut, daß nach der Härtung Filmdicken von ca. 80 µm resultieren. Die Stahlbleche wurden dann auf eine temperaturgeregelte Heizplatte mit einer Temperatur von 130°C gelegt und 5 Min. getempert; dabei schmolz der Pulverbelag zu einer gut verlaufenen Schicht, die dann bei weiterem Verbleib auf der Heizplatte mit einer UV-Quarzlampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 365 nm und einer Energieleistung (gemessen in der Ebene der Lackfilme) von 17 mW/cm<sup>2</sup> während 2 min bestrahlt wurde. Danach wurden die Proben von der Heizplatte genommen und eine Stunde nach dem Abkühlen mit einem acetonefeuchten Wattebausch 30 Mal gerieben. Die Tabelle gibt einen Überblick

über die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke und deren Lösemittelbeständigkeit.

5 **Tabelle: Die Zusammensetzung und die Lösemittelbeständigkeit der erfindungsgemäßen Pulverlacke (Beispiele 1 bis 7)**

		<b>Beispiel</b>	<b>Polyacrylat (A)</b>	<b>Polyester (B)</b>	<b>Photoinitiator</b>	<b>Acetonfestigkeit</b>
		<b>Nr.</b>				
10	1	A1 / 140 g	B1 / 60 g	-		0
	2	A1 / 140 g	B2 / 60 g	-		2
	3	A1 / 140 g	B2 / 60 g	6 g	BDMK	0
	4	A2 / 140 g	B1 / 60 g	-		4
	5	A2 / 140 g	B1 / 60 g	6 g	BDMK	2-3
15	6	A2 / 140 g	B2 / 60 g	-		4
	7	A2 / 140 g	B2 / 60 g	6 g	BDMK	3

BDMK = Benzildimethylketal

Notenwerte Acetonfestigkeit: 0 = kein Angriff bis 5 = löslich, unvernetzt)

20

Es zeigte sich, daß die gemeinsame Verwendung von Struktureinheiten I und Photoinitiatorgruppen II die besten Ergebnisse lieferte.

**Bindemittelgemische und ihre Verwendung in mit aktinischer Strahlung  
und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen**

**Patentansprüche**

5

1. Bindemittelgemisch, enthaltend

(A) mindestens ein Polymer mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist, und

10

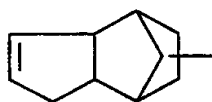
(B) mindestens einen Polyester mit einer gesättigten und/oder ungesättigten Hauptkette,

wobei

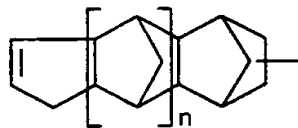
15

(i) eine der beiden Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweist oder beide Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweisen,

20



(I)



(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

25

und wobei

- (ii) zumindest derjenige Polyester (B), der keine Struktureinheiten I und/oder II aufweist, Malein- und/oder Fumarsäureester in seiner Hauptkette eingebaut enthält.
- 5 2. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- (iii) zumindest dasjenige Polymer (A), welches keine Struktureinheiten I und/oder II aufweist, kovalent gebundene Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ als Seitengruppen und/oder Endgruppen enthält.
- 10 3. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- (iv) das Polymer (A) mindestens eine Struktureinheit I und/oder II sowie mindestens einen kovalent gebundene Photoinitiator vom Norrish II-Typ als Seitengruppe und/oder Endgruppe enthält.
- 15 4. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
- (v) der Polyester (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweist und Malein- und/oder Fumarsäureestergruppen in ihrer Hauptkette eingebaut enthält.
- 20 5. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer (A) mindestens ein Polyacrylat, ein Polyurethan, einen Polyether und/oder ein Polyepoxyd darstellt.
- 25 6. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyacrylat (A) um mindestens ein copolymere Poly(meth)acrylat handelt, welches mindestens ein
- 30

(Meth)Acrylatmonomer, welches mindestens eine Struktureinheit I und/oder II aufweist, weitere (Meth)Acrylsäureester sowie gegebenenfalls weitere hiermit copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere einpolymersisiert enthält.

5

7. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane (A) herstellbar sind aus

- Polyisocyanaten

10

und

- Verbindungen, welche mit Isocyanaten reaktiven Gruppen enthalten,

15

sowie aus

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I,
- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder
- 20 - Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und mindestens einer Struktureinheit II, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten,

sowie gegebenenfalls aus

25

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoiniatorgruppe und mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen.

30

8. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyeпоxide (A) herstellbar sind aus

- Polyepoxiden

und

5

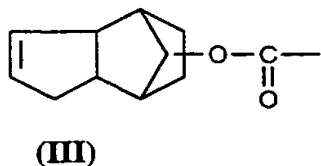
- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I,
  - Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder
  - Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und mindestens einer Struktureinheit II, wobei diese Verbindungen
- 10 jeweils mindestens eine mit Epoxiden reaktive Gruppe enthalten,

sowie gegebenenfalls aus

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoinitiatorgruppe und
- 15 mindestens eine mit Epoxiden reaktive Gruppe aufweisen.

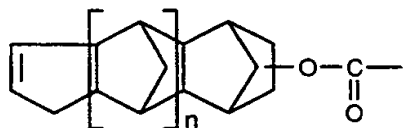
9. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polyestern (B) die Struktureinheit I in Form der Struktureinheit III

20



und die Struktureinheit II in Form der Struktureinheit IV

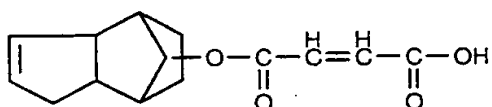
25



(IV), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

eingebaut ist.

- 5 10. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polymeren (A) und/oder den Polyestern (B) die Struktureinheit I in Form der Struktureinheit V

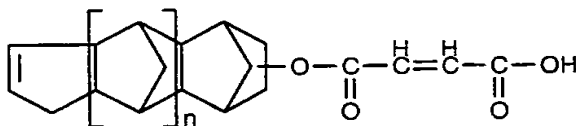


10

(V), worin die Variable X für ein Sauerstoffatom oder einer NH-Gruppe steht;

und die Struktureinheit II in Form der Struktureinheiten VI

15



(VI), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet und die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

20

eingebaut ist.

11. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (A) und (B) hierin in einem Mengenverhältnis von 99,5 : 0,5 bis 0,5 : 99,5 enthalten sind.

25

12. Verwendung des Bindemittelgemischs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen oder als mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbare Beschichtungsstoffe.
- 5 13. Beschichtungsstoffe, welche mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbar sind und Bindemittelgemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 enthalten oder hieraus bestehen.
- 10 14. Verwendung der Beschichtungsstoffe gemäß Anspruch 13 für die Automobilerstlackierung, die Autoreparaturlackierung, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.
- 15 15. Verfahren zur Beschichtung von Substraten in der Automobilerstlackierung, der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, und der Möbellackierung durch Applizieren eines Beschichtungsstoffs und Aushärten mit aktinischer Strahlung und/oder durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man  
20 hierbei einen Beschichtungsstoff gemäß Anspruch 13 verwendet.
16. Substrate, beschichtet mit Hilfe des Verfahrens gemäß Anspruch 15.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00439

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D133/06 C09D163/10 C09D175/16 C09D167/06 C09D5/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1,6-17	1,5
A	DE 196 00 152 A (BASF AG) 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1-11	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
DE 19600152 A	10-07-1997	WO 9725387 A	17-07-1997
		EP 0871684 A	21-10-1998

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00439

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D133/06 C09D163/10 C09D175/16 C09D167/06 C09D5/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1,6-17	1,5
A	DE 196 00 152 A (BASF AG) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-11	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

## INTERNATI

## LER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentli-

, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00439

Im Recherchenbe- angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
DE 19600152 A	10-07-1997	WO 9725387 A	17-07-1997
		EP 0871684 A	21-10-1998

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>PAT99851PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 00439</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>21/01/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/01/1999</b>
Anmelder  <b>BASF COATINGS AG et al</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/00439

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D133/06 C09D163/10 C09D175/16 C09D167/06 C09D5/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1,6-17	1,5
A	DE 196 00 152 A (BASF AG) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-11	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/00439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
DE 19600152 A	10-07-1997	WO 9725387 A	17-07-1997
		EP 0871684 A	21-10-1998

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**